

明 細 書

ポリエチレンテレフタレート系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱収縮性フィルム包装用途に適するポリエチレンテレフタレート(PET)系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] これまでに、包装用の熱融着性フィルム、溶断シール性フィルム、および溶断シール性・熱収縮性フィルムの素材樹脂として、ポリ塩化ビニル(塩ビ、PVC)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PETまたはペット)、およびPETG(エチレングリコール・シクロヘキサジメタノール・テレフタル酸縮合体の非結晶性樹脂)積層体などが試みられて来たが、これらの素材には、成形加工性、品質、価格、環境適合性等に関して、一長一短がある。

近年、熱収縮性フィルムの素材として、例えばペットボトル用の溶剤接着型熱収縮性ラベルとして、延伸ポリエチレン(PEストレッチ)、延伸ポリスチレン(OPS)、延伸PET、およびPETGなどが、延伸ポリ塩化ビニル(PVCストレッチ)の代わりに、急速に試みられるようになって来た。ペットボトル用熱収縮性ラベルとしてのPETおよびPETG系熱収縮性ラベルに関する特許は多数あるが、これらはいずれも重縮合法によりPET系またはPETG系ランダム共重合ポリエステルを合成し、キャスト法によりシートとして押出し、得られたシートを横方向一軸延伸法により一軸延伸フィルム(厚み約25〜75 μ m、1〜3mil)を成形する方法である。

一方、カップ食品、デザート食品、紙パック、菓子などの食品包装および製本、雑貨(AV、OA)などの一般包装用の溶断シール性・熱収縮性包装材として、二軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPP、IOPP)および二軸延伸ポリオレフィン多層体フィルム(PO多層体)が試みられているが、二軸延伸PET系ポリエステルフィルム(厚み約25 μ m以下、1mil以下)はいまだ無い。このPET系ポリエステル製包装材は、ポリプロ

ピレンおよびポリオレフィン製包装材とは異なり、食品の香りを吸着せず、通気性も小さく、保香性および酸化防止特性を持つので、食品包装材により一層適すると期待される。

また、最近では環境適合性に優れる素材の開発が期待されており、例えば、印刷インクは、トルエン等の油性溶剤系インクから水性系インクへと移行しており、フィルム素材は、油性であり水性印刷インクになじみ難い延伸ポリスチレン(OPS)、延伸ポリプロピレン(OPP、IOPP)、延伸ポリエチレン(PEストレッチ)よりも、親水性PETおよびPETGが好まれる傾向になった。なお、本発明者らは、PET系ポリエステルに適合する水性印刷インキおよび印刷方法を開発し出願した(特許文献1)。

現在までに、安価かつ環境適合性に優れるPET系ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの開発が期待されていた。

[0003] ポリエチレンテレフタレートは、その高い品質のために延伸ブロー法によるペットボトルとして大量に利用され、またアモルファスのポリエチレンテレフタレート(A-PET)のシートも、透明性、剛性、および環境適合性に優れるために、食品包装材、食品容器、IT用資材、プリスター・パック等の日用品用途を急拡大して来ている。特に、使用済みペットボトル、フィルム、シート等は、大量の回収再利用が積極的に進められつつあり、汎用樹脂の半値という安価にて大量入手が可能となった。

本発明者らは、汎用樹脂の半値で入手できる回収ペットボトル・フレークおよび回収ペットシート、または重縮合法により安価に得られる繊維用ペットを主成分とし、エポキシ系結合剤および結合反応触媒を用いて高分子量化・高熔融張力化させた樹脂を押出ラミネート法により無延伸フィルムに成形することによって、熱融着性フィルムおよび基体を含む熱融着性フィルム積層体を完成することが出来た(特許文献2)。しかし、溶断シール性フィルムおよび溶断シール性・熱収縮性フィルムについての着想はなかった。いずれにせよ、従来の市販の二軸延伸PETフィルムおよびキャスト法による無延伸A-PETフィルムには熱収縮性が無く、ヒートシール強度および溶断シール強度が実用レベルに達していない。

[0004] 特許文献1:特願2003-182777号公報

特許文献2:特願2002-360003号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、安価であり、熱収縮性、かつ耐熱性であるPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性包装用フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

従来の二軸延伸PETフィルムは、重縮合法により得られる低分子量PET樹脂(固有粘度:約0.6〜0.7dl/g)を、二軸延伸法により配向結晶化し、熱固定して製造される。また近年、塩ビ・シートの代替用としての無延伸フィルム(A-PETフィルム)が、固層重合法により中分子量化させた比較的高価なPET樹脂(固有粘度:約0.8dl/g)からキャスト法により製造される。更にまた、固層重合法により高分子量化させた高価なPET樹脂(固有粘度:約0.8〜1.2)は、線状構造体であるため比較的小さい溶融張力を持ち、このために容易に結晶化するので、フィルム成形するには困難である。これら市販の二軸延伸PETフィルムおよび無延伸A-PETフィルムは、本発明が目的とする熱融着性、溶断シール性能、および熱収縮性を持たないか、たとえ僅かに持っていたとしても、実用に適さない。

そこで、汎用樹脂の半値にて入手できる回収ペットボトル・フレークおよび回収ペットシート破砕物、または重縮合法により安価にて入手できる繊維用バージン・ペレットを主原料とし、その他の透明樹脂を副原料として、更にエポキシ系結合剤および結合反応触媒により改質し、溶断シール性能および熱収縮性を向上させることを課題とした。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、上記の課題を達成することに成功し、本発明を完成するに至った。即ち、フィルムの主原料として安価な回収PETまたは繊維用PETを採用し、副原料としてPETGおよびポリエステル・エラストマーを採用した。その高分子量化・高溶融張力化およびブロック共重合を、結合剤および触媒、またはこれらのマスターバッチを使用する反応押出法、または反応釜法を採用して行い、高速にてゲルやフィッシュアイの副生を劇的に減少させた樹脂またはペレットを得た。得られたペレットから、二軸延伸法またはチューブラー法により、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムを

製造できることを見出した。

[0007] 本発明の基本は、PET樹脂、PETG、およびポリエステル・エラストマーが含有する芳香族系の末端カルボン酸を、触媒の存在下に結合剤としてのエポキシ樹脂と結合反応させ、ポリヒドロキシ・エステル結合を4元ブロック共重合体の内部に形成させることである。なお、両末端がヒドロキシ基のPET等の原料は、結合反応しない。主原料であるPETには、2個のエポキシ基を含有する化合物(2官能:D)に加えて更に、3個以上のエポキシ基を含有する化合物(3官能:T、4官能以上:P)を併用することによって「長鎖分岐構造体」を導入する。T/D比を増加させることにより結晶化速度が増大し、熱融着性が発現するものと推察される。即ち、3個以上のエポキシ基を含有する化合物の反応生成物(ジ-、トリ-、またはポリ-ヒドロキシ・エステル結合を有する)が、触媒であるアルカリ金属、アルカリ土類金属、またはその他の金属に配位し、「分子レベルの結晶化核剤」として作用するものと推察される。また、PET樹脂の内部にエポキシ樹脂の残基が導入されるので、本発明のPET樹脂と市販PET樹脂との組成物は「多結晶体」となり、熱融着性および溶断シール性能を発現する。

また、副原料であるPETGは、融点を持たない非晶性成分として作用し、ブロック共重合体フィルムにおいて低温度での延伸成形性をも可能にさせ、低温度での熱収縮率の向上に寄与する。

また、副原料であるポリエステル・エラストマーも同様に、低温度での延伸成形性を改善し、溶断シール強度を向上させ、柔軟化に大きく寄与する。

本発明の「長鎖分岐構造体」のPET系ブロック共重合ポリエステルは、従来の「線状構造体」のPETに比べて、分子鎖の「絡み合い効果」により溶融粘度が約10〜100倍にも増大することが可能となるので、従来のPETでは不可能であったチューブラー法による二軸延伸フィルム成形に付すことも可能になった。

[0008] すなわち、本発明は、下記の事項を提供するものである。

第1に、

(1) 主原料として、メルトフローレート(MFR、JIS法:280℃、荷重2.16Kg)が45〜130g/10分のポリエチレンテレフタレート(PET)系ポリエステルa:100重量部;

(2) 副原料として、エチレングリコール・シクロヘキサジメタノール・フタル酸コポ

リエステルb:0〜100重量部;

(3) 副原料として、ポリエステル・エラストマーc:0〜20重量部;

(4) 結合剤として、2個のエポキシ基を含有する化合物d対3個以上のエポキシ基を含有する化合物eの重量比が95〜40対5〜60である混合物f:0.1〜2重量部;

(5) 触媒として、有機酸金属塩g:0.05〜1重量部

から構成される混合物Aを、その融点以上の温度で溶融させるとともに、真空下に脱気脱水しながら均一反応させることによってブロック重合体ペレットとし、得られたペレットの100〜10重量部と、固有粘度0.60〜0.80dl/gのPET0〜90重量部からなる組成物Bとを、キャスト法にて無延伸フィルムへと成形しながら、二軸延伸法にて延伸フィルムへと成形することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0009] 第2に、

(1) 主原料として、MFR(JIS法:280℃、荷重2.16Kg)が45〜130g/10分のPET系ポリエステルa:100重量部;

(2) 副原料として、エチレングリコール・シクロヘキサジメタノール・フタル酸コポリエステルb:0〜100重量部;

(3) 副原料として、ポリエステル・エラストマーc:0〜20重量部;

(4) 結合剤として、2個のエポキシ基を含有する化合物d対3個以上のエポキシ基を含有する化合物eの重量比が95〜40対5〜60である混合物f:0.1〜2重量部;

(5) 触媒として、有機酸金属塩g:0.05〜1重量部

から構成される混合物Aを、その融点以上の温度にて溶融させるとともに、真空下に脱気脱水しながら均一反応させることによってブロック重合体とし、得られたブロック重合体をキャスト法にて無延伸フィルムへと成形してから、二軸延伸法にて延伸フィルムへと成形することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0010] 第3に、

(1) 主原料として、MFR(JIS法:280℃、荷重2.16Kg)が45〜130g/10分のPET系ポリエステルa:100重量部;

(2) 副原料として、エチレングリコール・シクロヘキサジメタノール・フタル酸コポリエステルb:0〜100重量部;

(3) 副原料として、ポリエステル・エラストマーc:0〜20重量部;

(4) 結合剤として、2個のエポキシ基を含有する化合物d対3個以上のエポキシ基を含有する化合物eの重量比が95〜40対5〜60である混合物f:0.1〜2重量部;

(5) 触媒として、有機酸金属塩g:0.05〜1重量部

から構成される混合物Aを、その融点以上の温度で溶融させるとともに、真空下に脱気脱水しながら均一反応させることによってブロック重合体とし、引き続いて押出してキャスト・フィルムとし、引き続いて二軸延伸法にて延伸フィルムへと成形することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0011] 第4に、上記第1〜第3の方法において、二軸延伸法にて延伸フィルムへと成形する温度が80〜100℃であることを更に特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0012] 第5に、上記の方法により製造されるPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの熱収縮率が130℃にて30%以上であることを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0013] 第6に、上記の方法により製造されるPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの溶断シール強度が500g/15mm巾以上であることを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0014] 第7に、上記の態様において、PET系ポリエステルaが、固有粘度0.60〜0.80dl/gのPET、およびPET系芳香族ポリエステル成形品再循環物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0015] 第8に、結合剤としての2個のエポキシ基を含有する化合物dが、脂肪族系のエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテ

ル、およびヘキサメチレン・ジグリシジルエーテル；脂環式の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル；ならびに芳香族系ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0016] 第9に、結合剤としての3個以上のエポキシ基を含有する化合物eが、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、およびエポキシ化亜麻仁油；ヘテロ環式のトリグリシジルイソシアヌレート；ならびに芳香族系フェノールノボラック型エポキシ樹脂、およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0017] 第10に、前記結合反応触媒gが、ステアリン酸または酢酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、およびマンガン塩からなる群から選ばれる少なくとも2種以上を含有する複合体であることを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

[0018] 第11に、

(1) 主原料として、MFR (JIS法: 280℃、荷重2. 16Kg) が45〜130g/10分であるPET系ポリエステルa: 100重量部；

(2) 副原料として、エチレングリコール・シクロヘキサジメタノール・フタル酸コポリエステルb: 0〜100重量部；

(3) 副原料として、ポリエステル・エラストマーc: 0〜20重量部；

(4) 結合剤として、2個のエポキシ基を含有する化合物d対3個以上のエポキシ基を含有する化合物eの重量比が95〜40対5〜60である混合物f: 100〜50重量部と、基体h: 100重量部とから構成される結合剤マスターバッチi: 1〜15重量部；

(5) 触媒として、有機酸金属塩g: 5〜15重量部と基体j: 100重量部とから構成される触媒マスターバッチk: 0. 5〜5重量部

から構成される混合物A'を、その融点以上の温度で溶融させるとともに、真空下に脱気脱水しながら均一反応させることによってブロック重合体とし、得られたブロック重合体を二軸延伸法またはチューブラー法にて延伸フィルムへと成形することを特徴とする、請求項1〜10のいずれか1項に記載のマスターバッチ方式による、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法が提供される。

発明の効果

- [0019] 溶断シール可能で熱収縮可能な本発明のPET系ポリエステル包装用フィルムにおいては、従来のPETフィルムに見られる物性上の最大弱点が改良されている。このため、本発明のPET系ポリエステル包装用フィルムは、書籍、集合ボトル、および食品容器の包装、一般包装、産業資材包装等用の、溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムとして、日用品、土木建築、電子電機、自動車車両部材梱包・包装等の分野において有用である。また、本発明のPET系ポリエステル包装用フィルムは、大量に発生する回収PETボトルをプレポリマーとして大量かつ有効に利用しながら製造されるので、社会的にも極めて有益である。更に、本発明のPET系ポリエステル包装用フィルムは、この使用後に焼却処理したとしても、ポリエチレンやポリプロピレンと比較して燃焼発熱量が低く、このため焼却炉等を損傷することも少なく、有毒ガスの発生もない。

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 本発明において、混合物Aの主原料としてのPET系ポリエステルaは、PET系芳香族ポリエステルとして世界的に大量生産されているPETあるいはその共重合体が挙げられる。PETが、特に好ましいが、固有粘度(IV値)が0.50dl/g以上(これは、JIS法、温度280℃、荷重2.16kgfにおけるメルトフローレート(MFR)が約210g/10分以下に相当する)が使用できるが、0.60dl/g以上(MFRが約130g/10分以下)であることが好ましい。固有粘度が0.50dl/g未満であると、本発明によっても高分子量化と高溶融粘度化が困難であり、あるいはPET-ポリエステル・ブロック共重合体が必ずしも優れた成形加工性および物性を与えることができない恐れがある。固有粘度の上限は特に制限されないが、通常0.90dl/g以下(MFRが約25g/10分

以上)、好ましくは0.80dl/g以下(MFRが約45g/10分以上)である。

[0021] 現実には、大量に収集・回収されるPET系ポリエステル製PETボトルのフレークまたはペレットをブレポリマーとして使用することが多い。通常のPETボトルが有している固有粘度は比較的高いので、通常のPETボトルの回収品の固有粘度も高く、一般には0.60～0.80dl/g(MFRが130～45g/10分)、特に0.65～0.75dl/g(MFRが100～55g/10分)である。一般に、回収PETボトルのフレークは、20kg入り紙袋品および600kg入りフレコン品として供給されるが、通常水分が3,000～6,000ppm(0.3～0.6重量%)程度含有されている。勿論、真空圧空成形工場から大量に回収されるA-PETシートのスケルトン・フレークも、本発明の主原料のPET系ポリエステルaとして好適である。

[0022] 食品包装材用には、PET系ポリエステルaとして、重縮合法による繊維用PET樹脂およびフラフを使用することができる。通常は、これらの固有粘度は0.55～0.65dl/g(MFRが200～130g/10分)であるが、0.60～0.65dl/g(MFRが130～100g/10分)であることが好ましい。

[0023] 本発明の副原料bとしては、エチレングリコール・シクロヘキサンジメタノール・フタル酸コポリエステルを使用することが出来る。例えば、Eastman社の透明非結晶性重合体Eastar PETGシリーズ、特に6763(固有粘度0.73、数平均分子量Mn26,000、比重1.27、ガラス転位温度Tg81℃)が好ましい。また、SK Chemical社のSkygreenシリーズも使用することが出来る。

主原料a/副原料bの比率は、100/0～100/100である。中でも100/10～100/90が好ましく、100/40～100/70が更に好ましい。主原料a/副原料bの比率が100/10以下では、低温延伸成形性および熱収縮性の改善効果が少なく、100/70以上ではフィルムの延伸成形性および耐熱性が悪化し、原料価格が高価となる。

[0024] 本発明の副原料cとしては、ポリエステル・エラストマーを使用することが出来る。熱可塑性ポリエステル・エラストマーは、通常ハードセグメントとしてのポリブチレンテレフタレート(PBT)の様な芳香族ポリエステルと、ソフトセグメントとしてのポリテトラメチレングリコールの様な脂肪族ポリエーテルまたはポリカプロラク톤の様な脂肪族ポリ

エステルとの、ブロック共重合体である。例えば東レ(株)のハイトレル・シリーズ、東洋紡績(株)のペルブレンPタイプおよびSタイプ、帝人化成(株)のヌーベラン・シリーズの4000(ポリエーテル型である)、4100(ポリエステル型である)、および4400(新しいポリエステル型である)を使用することが出来る。特に、4400が、フィルムの透明化および柔軟化に有効であり、安価でもあるので好ましい。

主原料a/副原料cの比率は、100/0~100/20である。中でも100/2~100/10が好ましく、100/5~100/7.5が更に好ましい。主原料a/副原料cの比率が100/2以下では、低温延伸成形性、ソフト化、および熱融着性の改善効果が少なく、100/20以上では、フィルムが黄変し、耐熱性も悪化し、原料価格も高価となる。

- [0025] 本発明のBとしては、固有粘度(IV)0.60~0.80の市販PET樹脂を使用することが出来る。

IV0.60以下では、フィルムの成形性が悪化する。IV0.80以上では、市販PET樹脂が高価であり、フィルムの成形性も低下する。A/Bの比率は、100/0~10/90である。80/20~20/80が好ましく、70/30~30/70が更に好ましい。

- [0026] 本発明の結合剤は、その1分子内に2個および3以上のエポキシ基を含有する化合物(それぞれdおよびe)である。

2個のエポキシ基を含有する化合物dの例としては、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、およびグリセリン・ジグリシジルエーテル;脂環式の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、水素化イソフタル酸ジグリシジルエステル、3,4-エポキシ・シクロヘキシル・メチル-3,4-エポキシ・シクロヘキサン・カルボキシレート、およびビス(3,4-エポキシ・シクロヘキシル)アジペート;ヘテロ環式のジグリシジル・ヒダントイン、およびジグリシジル・オキシアルキル・ヒダントイン;ならびに芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルの初期縮合物、ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステ

ル、およびジグリシジル・アニリン等を挙げることができる。

- [0027] 3個以上のエポキシ基を含有する化合物eの例としては、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、およびグリセリン・トリグリシジルエーテル；ヘテロ環式のトリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルシアヌレート、およびトリグリシジル・ヒダントイン；ならびに芳香族系のトリグリシジル・パラ-またはメタ-アミノフェノール等を挙げることができる。
- [0028] 他にも、平均2.1個以上〜数個といった中間的個数のエポキシ基を有する化合物として、フェノール・ノボラック・エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック・エポキシ樹脂、およびビフェニルジメチレン系エポキシ樹脂（例えば、日本化薬の耐熱エポキシ樹脂NC-3000シリーズ）等を挙げることができる。その他の例としては、ダウケミカル社から、1分子内のエポキシ基が平均約2.2、3.6、3.8、および5.5個の化合物が上市されており、これらを使用することもできる。
- [0029] 本発明の特徴のひとつは、これら結合剤の選定である。結合剤として、2個のエポキシ基を含有する化合物dに加えて、3個以上のエポキシ基を含有する化合物eを併用することによって「長鎖分岐構造体」を導入し、e/d比を増加させて結晶化速度を増大させることができる。これは、3個以上のエポキシ基を含有する化合物eが「分子サイズの結晶化核剤」として作用するからであると推定される。本発明の「長鎖分岐構造体」は、従来の「線状構造体」に比べて、分子鎖の「絡み合い効果」により、溶融粘度を約10〜100倍にも増大することが可能となるので、チューブラー法でのフィルム成形が可能となる。また、エポキシ基の導入により、多結晶体効果が促進され、溶断シール性能を向上させる。
- 本発明の結合剤混合物fは、2個のエポキシ基を含有する化合物d:100〜0重量%、および3個以上のエポキシ基を含有する化合物e:0〜100重量%の混合物である。後者eの増加により、樹脂のスウェルおよび溶融粘度が急上昇する。後者/前者(e/d)の重量比率は、通常5/95〜70/30、好ましくは10/90〜60/40、更に好ましくは12.5/87.5〜50/50である。e/d比の増大により結晶化速度が速くなり、原反フィルムであってもドローダウンを少なくすることが出来る。e/d比が5/95以下ではこのような効果が少なく、60/40以上ではPET系ポリエステル樹脂の製造

自体が困難となり、フィルムを製造する場合においてもゲル・フィッシュアイが副生して商品にならない。

- [0030] 本発明における特徴のもうひとつは、フィルムおよびシートを製造する場合のゲル・フィッシュアイの副生原因となる混合物fの局所反応を防止する為に、希釈材(希釈剤)として基体hを利用して結合剤マスターバッチiを使用することにある。

混合物f:10〜50重量部と基体h:100重量部とから、結合剤マスターバッチiが構成される。この場合、混合物fは15〜25重量部であることが更に好ましい。混合物fが10重量部以下では結合剤マスターバッチiの効果が少なく、かつコストが割高になる。結合剤混合物fが50重量部以上では、結合剤マスターバッチiの製造および乾燥が難しくなり、加えて過剰な結合反応によりゲルが副生し易くなるので、好ましくない。

- [0031] 基体hとしては、固有粘度0.60〜0.80dl/gのPET系ポリエステル、回収されたPET系ポリエステル成形品再循環物、エチレングリコール・シクロヘキサジメタノール・テレフタル酸等の縮合体(イーストマン社のPETG等)、トルエン、ベンゼン、およびキシレンなどを使用することが出来る。目的とする成形体が透明性を必要とする場合には、PET系ポリエステル、ならびに、トルエン、ベンゼン、およびキシレンなどを使用することが出来る。目的とする成形体が透明性を必要としない場合には、ポリエチレンアクリレート系樹脂(日本ポリエチレン(株)ほか)などを使用することも出来る。

- [0032] 結合剤マスターバッチiの配合比率は、主原料のPET系ポリエステルa:100重量部に対して、通常は1〜10重量部であるが、好ましくは分散・混合性の良好な2〜5重量部前後である。結合剤マスターバッチiの占める比率の増加とともに、混合物Aおよびポリエステル・ブロック共重合体のMFRを低下させ、熔融粘度を増大させることが出来る。

- [0033] 本発明における触媒である有機酸金属塩gは、カルボン酸金属塩数種類の複合体であり、更に好ましくは、これらのマスターバッチkとして、本発明において使用される。

カルボン酸金属塩1種類の単独使用では、本発明の目的に必ずしも適さないことが判明している。従って、有機酸金属塩gは、カルボン酸金属塩数種類の複合体であることが好ましい。

このような好ましい例としては、例えば2元系触媒である、ステアリン酸リチウム／ステアリン酸カルシウム＝20／80～50／100、ステアリン酸ナトリウム／ステアリン酸カルシウム＝20／80～50／100、ステアリン酸カリウム／ステアリン酸カルシウム＝20／80～50／100、酢酸マンガン／ステアリン酸リチウム＝20～50／100、あるいは酢酸マンガン／ステアリン酸カルシウム＝20～50／100などが挙げられる。

また、例えば3元系触媒である、ステアリン酸リチウム／ステアリン酸ナトリウム／ステアリン酸カルシウム＝50／50／100、ステアリン酸カリウム／ステアリン酸ナトリウム／ステアリン酸カルシウム＝50／50／100、ステアリン酸リチウム／酢酸ナトリウム／ステアリン酸カルシウム＝50／50／100、あるいはステアリン酸リチウム／酢酸マンガン／ステアリン酸カルシウム＝50／50／100などが挙げられる。

[0034] 本発明における特徴の更にもう1つは、フィルムおよびシートを製造する場合のゲル・フィッシュアイの副生原因となる有機酸金属塩g周辺での局所反応を防止する為に、希釈材として基体jを使用して、触媒マスターバッチkとすることである。

基体jとしては、前記基体hとほぼ同様に、IV0.50～0.90dl/gのPET系芳香族ポリエステル、回収されたPET系芳香族ポリエステル成形品再循環物、エチレングリコール・シクロヘキサンジメタノール・テレフタル酸等の縮合体（イーストマン社のPET G等）、ポリエチレンアクリレート系樹脂（日本ポリエチレン（株）ほか）、およびポリアクリレート系樹脂（共重合体を含む）などを使用することが出来る。目的とする成形体が透明性を必要とする場合には、PET系ポリエステルおよびポリアクリレート系樹脂（共重合体を含む）などを使用することが出来る。目的とする成形体が透明性を必要としない場合には、ポリエチレンアクリレート系樹脂（日本ポリエチレン（株）ほか）などを使用することが出来る。

基体jとして上記の樹脂を使用しない場合には、触媒活性が穏やかであり、かつ滑剤効果もあるステアリン酸カルシウムを、有機酸金属塩gの1種として使用してもよい。有機酸金属塩gに占めるステアリン酸カルシウムの割合は、50重量部以上がよい。この場合、有機酸金属塩gは粉末状となるが、粉末飛散に関する作業性の課題があるものの、安価であり小規模製造に適するという利点を持つ。

[0035] 触媒マスターバッチkにおける構成比率は、通常は触媒g：5～15重量部および基

体j:100重量部である。更に好ましくは触媒g:7.5〜12.5重量部および基体j:100重量部であり、最も好ましくは触媒g10重量部および基体j100重量部である。触媒gが5重量部以下では、触媒マスターバッチkの効果が少なく、かつコストが割高になる。触媒gが15重量部以上では、触媒マスターバッチkの製造自体が難しく、結合反応時にゲルが副生し易く、かつ成形加工時に得られた樹脂の加水分解原因となるので、好ましくない。

触媒マスターバッチkの使用量は、主原料であるPET系ポリエステルa:100重量部に対して、通常は0.25〜10重量部であり、好ましくは分散・混合性の良好な0.5〜5重量部前後である。

[0036] 本発明において加熱溶融する場合の反応装置としては、単軸押出機、二軸押出機、これらの組合せである二段式押出機、ニーダー・ルーダー、PET系ポリエステル樹脂の重縮合の製造に通常使用されるセルフクリーニング二軸反応装置、および回分式反応釜等が挙げられる。

本発明のポリエステル樹脂を製造する際に採用される高温反応法は、特に押出機中では約2〜10分間の短時間に行われるので、二軸押出反応機や単軸押出反応機のL/Dは30〜50程度であることが好ましく、特に36〜45程度であることが好ましい。本発明によれば、反応押出機の性能にもよるが、一般に短い時間、例えば30秒〜20分、好ましくは1分〜10分、特に好ましくは1.5分〜5分の滞留時間に、主原料および副原料a、bおよびcが急激に反応して大きな分子量を与え、所望のPET系ブロック共重合ポリエステルが生成する。

一般に、反応押出法は、数分間という短時間内の高速反応であるので、ゲル・フィッシュアイが副生し易い。これを防止するために、大規模生産段階においては通常、主原料、副原料、および結合剤の3者を予め熔融混練し、次いで触媒をサイドフィードする。

反応時間に30分〜1時間の余裕がある場合には、回分式反応釜を使用し、原料等の前記の添加順序により、この結合反応を、安定剤の存在下に実施することが出来る。

また、セルフクリーニング方式二軸反応装置を使用する場合も、原料等の同様な添

加順序により、連続方式でこの結合反応を、安定剤の存在下にも実施することも出来る。

これらの反応時間は、重縮合や固層重合の場合の反応時間である10〜30時間に比較して、はるかに高速度である。

[0037] 上記の反応押出法においては一般に、主原料である回収PETボトル・フレークまたは新品ポリエステル樹脂を、予め110〜140℃にて熱風乾燥して、水分量を100〜200ppmに下げたものや、除湿空気により乾燥させて、水分量を50ppm以下に下げたものを使用することが好ましい。ポリエステル樹脂は通常、空気中の湿度を吸着して、湿度環境に応じて3,500〜6,000ppm(0.35〜0.60重量%)の水分を含んでおり、上記のような乾燥処理を行うことにより、本発明の目的を安定的に達成することができる。副原料の乾燥は、夫々の乾燥条件に従って実施される。

一方、未乾燥のまま回収PETボトル・フレークまたは新品ポリエステル樹脂等を副原料と共に使用する場合には、二軸押出機の真空ラインを非水封式でない油封式または乾式とし、第1〜第3ベントの真空度を $13.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ (100mmHg)以下、好ましくは $2.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ (20mmHg)以下、更に好ましくは $0.66 \times 10^3 \text{ Pa}$ (5mmHg)以下、更に一層好ましくは $0.26 \times 10^3 \text{ Pa}$ (2mmHg)に下げて、ポリエステル等の原料が熔融した直後および熔融混合中に、水分を真空脱気して除去することによって達成することができる。

[0038] 本発明の最大の特徴は、PET系ポリエステルを、エポキシ系結合剤とアルカリ金属・アルカリ土類金属とで高分子量化・高熔融張力化して、耐熱性かつ弱い溶断シール性フィルム素材とした後、さらに副原料であるPETGおよびポリエステル・エラストマーをブロック共重合させることにより、延伸フィルムを成形する場合の加工性、溶断シール強度、および熱収縮率の大幅な改善を実現したことである。また、従来のPET系ポリエステルでは熔融張力が小さくて不可能であったチューブラー法(ダブルまたはトリプル・バブル方式)による成形加工での、二軸延伸法によるPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムを実現させたことである。

[0039] ここで、溶断シールとは、ヒートシールと同時に生じるシール幅を限りなく小さくしたシールであり、これは、従来のヒートシール性フィルムを用いては達成されない。従来

のヒートシール性フィルムを用いた場合には、必ずや1〜2mm幅のシール部分が必要となる。本発明によるPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムを用いることにより、その優れた物性に起因して、このシール幅を限りなく小さくすることが出来、この溶断シールが可能となった。

このようにシール幅を必要としない溶断シールは、面接着ではなく、いわば線接着であり、従来の包装フィルムでは達成され得なかった技術的な困難さがある。本発明によるPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムは、このような溶断シールに求められる物性、すなわち優れた溶断シール性を備えている。

[0040] また、従来のヒートシール性フィルムは優れた熱収縮性を持っておらず、厚手の箱、厚手の容器、ボトルなどの立体的包装は不可能であり、ゴミ袋のような無延伸の平膜で済むものへの適用に限られていた。本発明によるPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムは、このような立体的包装に求められる物性、すなわち優れた熱収縮性も備えている。

[0041] 以上のように、本発明により、溶断シールを可能にし、同時に熱収縮も可能にするPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムを製造することが出来る。

実施例

[0042] 次に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。実施例における評価方法は以下の通りである。

(1)固有粘度:芳香族系飽和ポリエステルについては、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとフェノールとの等重量混合溶媒を使用し、キャノンフェンスケ粘度計により25℃にて測定した。

(2)MFR:JIS K7210の条件20に従い、PET系ポリエステル、およびPET系ポリエステル芳香族系飽和ポリエステル・ブロック共重合体については、温度280℃、荷重2.16kgの条件下に測定した。

(3)スウェル:MFR用のメルトインデクサーを用い、温度280℃、荷重2.16kgの条件下に垂れ流し、サンプルが2.0cm垂れたところでカットし、下端から5.0mmの

ところの直径を測定し、下記の計算式により算出した。

$$\text{スウェル}(\%) = [(\text{直径の平均値} - 2.095) / 2.095] \times 100$$

(4) 分子量: PET系ポリエステルについては、GPC法により、下記の条件下に測定した。

(本体) 昭和電工社製SYSTEM-21

(カラム) Shodex KF-606M (2本) サンプル、リファレンス側とも (溶剤) ヘキサフルオロイソプロピルアルコール

(カラム温度) 40℃

(注入量) 20 μ l

(流量) 0.6ml/分

(ポリマー濃度) 0.15重量%

(検出器) Shodex RI-74

(分子量換算スタンダード) PMMA: Shodex M-75

(5) DSCの測定: セイコー電子製DSC220を使用し、サンプル5〜15mg、窒素50mL/分、昇温速度10℃/分、20〜300℃にて測定した。

(6) 溶断シール強度: 協和電機製のL型シール機VT450を使用した。本発明のフィルムをそのまま2枚合わせ、電磁石により加圧し、タイマーにより2秒間かけて自動的に溶断シールした。溶断部を含むフィルムを15mm巾に裁断し、オリエンテックのテンシロンSTA-1150により、引張速度100mm/分にて溶断シール強度を測定した。

(7) フィルムの熱収縮度の測定: フィルムを15mm巾×15cm長に裁断し、中央部10cmに二本線を記入した。所定温度60〜180℃(通常90〜130℃)の電気炉に2分間吊るし、中央部10cmの熱収縮率を測定した。

(8) シュリンク包装試験と溶断シール強度: 協和電機製のシュリンクトンネルVS500を使用した。本発明のフィルム2枚の間に食品トレイまたは食品箱を挟んでから溶断シールした。コンベア長約1mを温度140℃、2〜3秒の通過によりシュリンク試験をした。溶断部を含むフィルムを15mm巾に裁断し、オリエンテックのテンシロンSTA-1150により、引張速度100mm/分にて溶断シール強度を測定した。

(9)機械的物性の測定:本発明のフィルムの引張試験は、JIS K7113に従い、テンシロンを使用し、引張速度50〜500mm/分で行った。

(10)溶融粘度:スウェーデン国REOLOGICA社製DynAlyser DAR-100を使用し、2cm角×厚さ2mmの試験片を窒素雰囲気下280℃でホットプレート間のねじり振動を加えることにより測定した。

[0043] [製造例1〜5:結合剤マスターバッチi1〜i5]

[製造例1]

ベルストルフ製二軸押出し機ZA40A-40D、口径43mm、L/D=37、3段水封式真空引きを使用し、120℃にて約12時間熱風乾燥したよのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク(PETボトルの回収品、固有粘度0.73dl/g、MFR40.4g/10分、PET含有量99.9%)70重量部、およびユニチカ製ペットNEH-2050(IV0.80、比重1.35)乾燥袋品30重量部を、設定温度260〜270℃、スクリー回転数150rpm、第1ベント約−600mmHg、第3ベント約−670mmHg、樹脂自動供給速度35Kg/hにて押出しながら、第2ベント孔より、結合剤d(2官能エポキシ化合物)であるエチレングリコール・ジグリシジルエーテル(共栄社化学(株)のエポライト40E、エポキシ当量135g/eq、淡黄色液体)15重量部を、定量ポンプを用いて注入混合した。ダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターを用いて切断してミニペレットにした。得られたミニペレットの夫々の100Kgを、130℃にて約0.5時間、次いで80℃にて約12時間熱風乾燥した後、防湿袋(紙/アルミ/ポリエチレン3層)に保管した(結合剤マスターバッチi1:e/d=0/100)。

[0044] [製造例2]

同様に、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル75重量部、および結合剤e(3官能エポキシ化合物)であるトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル(共栄社化学(株)のエポライト100MF、エポキシ当量150g/eq、淡黄色液体)25重量部の混合物15重量部を、定量ポンプを用いて注入した。ダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターを用いて切断してミニペレットにした。得られたミニペレットの夫々の100Kgを、130℃にて約0.5時間、次いで80℃にて約12時間熱風乾燥した後、防湿袋(紙/アルミ/ポリエチレン3層)に保管した(結合剤マ

スターバッチi2:e/d=25/75)。

[0045] [製造例3]

同様にして、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル50重量部、およびトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル50重量部の混合物15重量部を、定量ポンプを用いて注入した。ダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターを用いて切断してミニペレットにした。得られたミニペレットの夫々の100Kgを、130℃にて約0.5時間、次いで80℃にて約12時間熱風乾燥した後、防湿袋(紙／アルミ／ポリエチレン3層)に保管した(結合剤マスターバッチi3:e/d=50/50)。

[0046] [製造例4]

同様にして、ベルストルフ製二軸押し機を使用し、熱風乾燥したよのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク80重量部、および韓国エスケーケミカル(株)のPET GスカイグリーンS2008の70℃乾燥品20重量部を、設定温度260〜270℃、スクリー回転数150rpm、第1ベント約−600mmHg、第3ベント約−670mmHg、樹脂自動供給速度35Kg/hにて押し出しながら、結合剤dである1,6-ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル(旭電化工業(株)のアデカグリシロールED-503、エポキシ当量165g/eq、無色液体)87.5重量部、および結合剤eであるグリセリン・トリグリシジルエーテル(旭電化工業(株)のアデカグリシロールED-507、エポキシ当量145g/eq、無色液体)12.5重量部の混合物15重量部を、定量ポンプを用いて注入した。ダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターで切断してミニペレットにした。得られたミニペレットの夫々の100Kgを、130℃にて約0.5時間、次いで80℃にて約12時間熱風乾燥した後、防湿袋(紙／アルミ／ポリエチレン3層)中に保管した(結合剤マスターバッチi4:e/d=12.5/87.5)。

[0047] [製造例5]

製造例4と同様にして、結合剤eである4官能性エポキシ化大豆油(旭電化工業(株)のアデカサイザーO-130P、エポキシ当量232g/eq、黄色粘稠液体)7.5重量部を、定量ポンプを用いて注入した。ダイスの穴径3.5mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターを用いて切断してミニペレットにした。得られたミニペレット

の夫々の100Kgを、130℃にて約0.5時間、次いで80℃にて約12時間熱風乾燥した後、防湿袋(紙／アルミ／ポリエチレン3層)中に保管した(結合剤マスターバッチi 5:e/d=100/0)。

[0048] [製造例6～8:触媒マスターバッチk1～k3]

[製造例6]

ステアリン酸リチウム25重量部、およびステアリン酸ナトリウム25重量部に、滑剤、およびマスターバッチの基材としてのステアリン酸カルシウム50重量部を加えた。この混合物を、タンブラーを用いて均一になるまで混合し、粉末状複合触媒マスターバッチk1:Li/Na/Ca=25/25/50を得た。

[0049] [製造例7]

ステアリン酸カリウム50重量部、およびステアリン酸ナトリウム50重量部に、滑剤、およびマスターバッチの基材としてのステアリン酸カルシウム50重量部を加えた。この混合物を、タンブラーを用いて均一になるまで混合し、粉末状複合触媒マスターバッチk2:K/Ca=50/50を得た。

[0050] [製造例8]

ベルストルフ製二軸押出し機(口径43mm、L/D=37、3段水封式真空引き)を使用し、よのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク(PETボトルの回収品、固有粘度0.725dl/g、MFR56g/10分、280℃でのゼロシェア熔融粘度690Pa.s)の乾燥品50重量部、およびイーストマン社PETG6763(IV0.73、密度1.27)の乾燥品50重量部と、ステアリン酸リチウム2.5重量部、ステアリン酸ナトリウム2.5重量部、およびステアリン酸カルシウム5.0重量部の粉末状複合体触媒とを、粉末状複合体触媒をサイドフィードする方式にて熔融混合した。設定温度260℃、スクリー回転数150rpm、第1ベント約-630mmHg、第3ベント約-730mmHg、自動供給速度30Kg/hにて押出しながら、ダイスの穴径3.0mmから流出する5本のストランドを水冷し、回転カッターを用いて切断してペレットにした。得られたペレット約10Kgを、140℃にて約1時間、次いで120℃にて約12時間熱風乾燥した後、同様の防湿袋中に保管した(ペレット状複合触媒マスターバッチk3:触媒10重量部(Li/Na/Ca=25/25/50)/基材100重量部)。

- [0051] [製造例9:二軸押出機による高分子量・高熔融張力PET樹脂ペレットA1($e/d=12.5/87.5$)の製造]

よのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク(PETボトルの回収品、PET含有量99.9%、固有粘度0.72dl/g、MFR57g/10分、スウェル10%、分子量 M_n 11,500、 M_w 27,800、 $M_w/M_n=2.4$)の未乾燥品100重量部、結合剤dであるエチレングリコール・ジグリシジルエーテルのマスターバッチi1(製造例1: $e/d=0/100$)4重量部(有効量0.52重量部)、結合剤eであるトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテルを含むマスターバッチi3(製造例3: $e/d=50/50$)4重量部(有効量0.52重量部)、および粉末状複合触媒マスターバッチk1(製造例6: $Li/Na/Ca=25/25/50$)0.15重量部を、タンブラーミキサーにより5分間混合した。池貝(株)製二軸押出機PCM-70(口径70mm、 $L/D=37$ 、3ベント方式)の油封式真空ラインを使用し、設定温度280℃、スクリュウ回転数100rpm、第1ベント約0.096MPa、第2および第3ベント約0.098、自動供給速度50Kg/hにて押出しながら、脱水・脱気・混合して反応させ、10本のストランドを水中に押出し、回転カッターを用いて切断してペレットにした。得られたペレットを、140℃にて約3.5時間熱風乾燥した後、同様の防湿袋中に保管した。回収PETボトルを原料とする本発明の高重合・高熔融張力PETペレットA1は、MFRが平均2.6g/10分(IV値0.99)であり、収量が約300Kgであった。

- [0052] [製造例10:タンデム式反応押出機による高分子量・高熔融張力樹脂ペレットA2($e/d=12.5/87.5$)の製造]

よのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク(PETボトルの回収品、固有粘度0.74dl/g、MFR40g/10分)の未乾燥品100重量部、結合剤dであるエチレングリコール・ジグリシジルエーテルおよび結合剤eであるトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテルを含むマスターバッチi2(製造例2: $e/d=25/75$)4.5重量部(有効量0.59重量部)、および粉末状複合触媒マスターバッチk1(製造例6: $Li/Na/Ca=25/25/50$)0.20重量部を、スーパーミキサーにより2分間混合した。

タンデム方式の第1段として、日本製鋼所(株)製二軸押出機TEX-30(口径30mm、 $L/D=32$ 、2ベント方式)の油封式真空ラインを使用し、設定温度270〜280℃

、スクリー回轉数40rpm、第1ベント約0.096MPa、第2ベント約0.098MPa、自動供給速度40Kg/hにて押出しながら、脱水・脱気・混合して反応を開始させた。第2段として、日立造船(株)製単軸押出機(口径90mm、スクリー回轉数40rpm)を用いて高重合体化させ、巾500×1mmのTダイからのシートを空冷し、回轉カッターを用いて切断して、角状ペレットにした。得られたペレットを、140℃にて約3.5時間熱風乾燥した後、同様の防湿袋中に保管した。回収PETボトルを原料とする本発明の高重合ペットA2は、MFRが平均5.4g/10分(IV値0.96)であり、収量が約80Kgであった。

[0053] [製造例11:タンデム式反応押出機による高分子量・高熔融張力・柔軟性PET樹脂ペレットA3の製造]

製造例10とほぼ同様に、よのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク未乾燥品100重量部、結合剤dである1,6-ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテルおよび結合剤eであるグリセリン・トリグリシジルエーテルを含むマスターバッチi4(製造例4:e/d=12.5/87.5)3.0重量部(有効量0.39重量部)、結合剤eであるエポキシ化大豆油7.5重量部を含む結合剤マスターバッチi5(製造例5:e/d=100/0)4.3重量部(有効量0.30重量部)、および粉末状複合触媒マスターバッチk1(製造例6:L i/Na/Ca=25/25/50)0.20重量部を、スーパーミキサーにより2分間混合した。

同様のタンデム方式押出機により結合反応を完結させて、巾500×1mmのTダイからのシートを空冷し、回轉カッターを用いて切断して角状ペレットにした。得られたペレットを、140℃にて約3.5時間熱風乾燥した後、同様の防湿袋中に保管した。回収PETボトルを原料とする本発明の高重合ペットA3は、MFRが平均8.5g/10分(IV値0.88、および280℃でのゼロシェア熔融粘度3800Pa.s)であり、収量が約80Kgであった。

[0054] [製造例12-13:タンデム式反応押出機によるPET-ポリエステルゴム・ブロック共重合樹脂ペレットB1-B2の製造]

[製造例12]

台湾TUNTEX社の重縮合法によるPETペレット(繊維グレードの新品、固有粘度

0.61dl/g、MFR85g/10分)の乾燥品100重量部、帝人化成(株)のポリエステル・ゴム:ヌーベラン4000(ポリエーテル型TRB-EL6、230℃のMFR30g/10分、比重1.23)の乾燥ペレット10重量部、結合剤dである1,6-ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテルおよび結合剤eであるグリセリン・トリグリシジルエーテを含むマスターバッチi4(製造例4:e/d=12.5/87.5)3.5重量部(有効量0.46重量部)、結合剤eである4官能性エポキシ化大豆油7.5重量部を含む結合剤マスターバッチi5(製造例5:e/d=100/0)4.3重量部(有効量0.30重量部)、および低温活性型粉末状複合触媒マスターバッチk2(製造例7:K/Ca=50/50)0.20重量部を、スーパーミキサーにより2分間混合した。

製造例11とほぼ同様に、タンデム方式押出機により260℃にて結合反応を完結させて、巾500×1mmのTダイからのシートを空冷し、回転カッターを用いて縦横切断して角状ペレットにした。得られたペレットを、130℃にて約5時間熱風乾燥した後、同様の防湿袋中に保管した。回収PETボトルを原料とする本発明のPET-PESゴムブロック共重合体ペレットB1は、MFRが平均9.0g/10分であり、収量が約80Kgであった。DSCによれば、ガラス転移温度71.4℃、結晶化温度116℃、同熱量-33.4J/g、融点250℃、融解熱量58.0J/g、結晶化度17.6%であった。

[0055] [製造例13]

帝人化成(株)のポリエステル・ゴム:ヌーベラン4400(新ポリエステル型TRB-ELA、開発品)の乾燥品を使用し、製造例12と同様にして、PET-PESゴムブロック共重合体ペレットB2を得た。このMFRは平均8.5g/10分であり、この乾燥収量は約80Kgであった。

[0056] [製造例14:単軸圧縮混練押出機によるPET/PETG/ポリエステルゴム・ブロック共重合C1ペレットの製造例]

台湾TUNTEX社製重縮合法PET青白色乾燥ペレット100重量部(主原料a:繊維グレードの新品、固有粘度0.61dl/g、280℃におけるMFR85g/10分)、イーストマン社製PETG6763透明乾燥ペレット30重量部(副原料b:新品、固有粘度0.73dl/g、280℃におけるMFR120g/10分、Mn26,000)、帝人化成製ポリエステル・エラストマー:ヌーベラン4400系褐色乾燥ペレット5重量部(副原料c:新ポリエス

テル型TRB-ELA、230℃におけるMFR約40g/10分)、結合剤マスターバッチi2の透明ミニペレット9.5重量部(有効量1.23重量部、e/d=25/75)、粉末状複合触媒マスターバッチk1(製造例6:Li/Na/Ca=25/25/50)0.30重量部、酸化防止剤・着色防止剤としてのIRGANOX B225粉末0.1重量部、および粉末の展着剤としての流動パラフィン0.15重量部を、スーパーミキサーを用いて2分間混合した後、同様の防湿袋中に保管した。

このフレーク混合物を、星プラスチック(株)製単軸圧縮混練押出機(スクリー径100mmΦ、実のL/D=32、1ベント式、フライト間ピッチ約半分、ミキシング・スクリー型)を使用し、設定温度シリンダー250〜260℃およびダイス270℃、ベント孔の真空度−0.1MPa以下、スクリー回転数20rpm、該フレーク混合物の供給速度60Kg/hにて反応押出を行い、得られる9本のストランドを水冷した後、回転カッターにより切断して円柱状ペレットにした。得られたペレットを、130℃にて約3時間熱風乾燥した後、同様の防湿袋中に保管した。得られた本発明のPET-PETG-PESゴム・ブロック共重合体ペレットC1(組成比:100/30/5)のMFRは6.4g/10分、および280℃でのゼロシェア熔融粘度7900Pa・sであり、収量は約100Kgであった。

[0057] [実施例1〜3]

[溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムF1〜F3の、二軸延伸法による製造および物性評価]

本発明の乾燥した高分子量・高熔融張力PETペレットA1(MFR2.6g/10分、IV値0.99、製造例9)40、20、10、および0重量部に、乾燥した市販PETペレット(MFR120g/10分、IV値0.60)60、80、90、および100重量部を、夫々スーパーミキサーを用いて1分間混合した。夫々の混合物を、口径40mmの単軸押出機を用いて、270℃にて300mm巾のT型ダイスより押出した後、冷却ロールにより厚み約300μmのA-PETシートへと成形し、90℃にて縦横3.5×3.5倍に二軸延伸した後、90℃にて熱固定し、厚み15μmの2軸延伸フィルム(それぞれを実施例F1、F2、F3、および比較例H1とする)を製造した。

溶断シール強度、溶断シール部分の衝撃強度、およびDSCによる熱分析の結果を表1に示した。これらは温度270℃にて実施され、これらの結果は5点の平均値で

ある。本発明によるフィルムF1～F3の溶断シール強度は、本発明のPET樹脂A1を含まない比較例H1およびH2(市販の二軸延伸PETフィルム)よりも改善された。特に、本発明品の溶断シール部分の衝撃強度は、2.3～3.1Kg・cmであり、市販の延伸ポリプロピレン・フィルム(IOPP、約1.5Kg・cm)に比べて大きいことが特徴である。但し、溶断シール強度は、IOPPの1以上Kg/15mmの半分である。

DSCによれば、本発明のフィルムF1～F3は、本発明のPET樹脂A1を含まない比較例H1に比べて、融点が3℃低くなり、結晶化度が約3%低くなっているが、これは「多結晶化効果」によるものと推定され、溶断シール強度および溶断シール部分の衝撃強度が向上した理由と推定される。DSCチャートにおいては、F1～F3全てについて、ガラス転移温度(Tg)および結晶化温度(Tc)の出現が無く、F1～F3全てが高結晶体であることが分かった。

[0058] [表1]

表1：溶断シール試験およびDSC測定結果

| 実施例 | フィルム [A1/PET(IV0.60) の重量%混合比] | 厚み (μm) | 溶断シール 強度 (Kg/15mm) | 溶断シール 部衝撃強度 (Kg・cm) | 融解 | | 結晶 化度 (%) |
|-----|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------|-----------------|
| | | | | | 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 熱量 (J/g) | |
| 1 | F1[40/60] | 15 | 0.51 | 2.3 | 251 | 49.9 | 35.7 |
| 2 | F2[20/80] | 15 | 0.55 | 2.8 | 253 | 52.1 | 37.1 |
| 3 | F3[10/90] | 15 | 0.54 | 3.1 | 254 | 52.1 | 37.1 |
| * | H1[0/100] | 15 | 0.45 | 1.5 | 254 | 55.3 | 39.3 |
| # | H2 | 12 | 0.46 | 1.3 | 255 | 50.5 | 36.1 |

*比較例1

#比較例2、市販二軸PETのみ

[0059] [実施例4～5:溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムF4～F5の、二軸延伸法による製造およびシュリンク包装の評価]

本発明の乾燥した高分子量・高熔融張力PETペレットA2(MFR5.4g/10分、IV値0.96、製造例10)50および10重量部に、乾燥した市販シート用PET樹脂(MFR80g/10分、IV値0.72)50および90重量部を、夫々スーパーミキサーにより1分間混合した。夫々の混合物を、口径40mmの単軸押出機により、270℃にて300m

m巾押出ダイスより押出した後、冷却ロールによりA-PETシートへと成形し、85〜90℃にて縦横3.5×3.5倍に2軸延伸し、熱固定せずにそのまま、厚み12μmの2軸延伸フィルム(それぞれ実施例F4およびF5とした)を製造した。

更に比較例H3として、本発明のPET樹脂A2を全く含まないことを除き、同一条件下にフィルムを製造した。また、表2中の比較例H2は、前記のように市販二軸延伸フィルムであるが、比較例H3とは異なり熱固定はされているので、熱収縮はしない参考例として記載されている。

[0060] シュリンク試験および溶断シール強度の測定は、協和電機製シュリンクトンネルVS500を使用した。本発明のフィルム2枚の間に、食品用の箱(縦14.5cm×横8cm×巾3.3cm)または食品用丸型カップ(上蓋14.5cm×底8cm×巾4cm)を挟んでから、協和電機製溶断シール機VT450により自動溶断シールした。130〜140℃、2〜3秒の、コンベア長約1mの通過の間に熱収縮シュリンクさせた。溶断シール部分を含む得られたフィルムを15mm巾に裁断し、オリエンテック製テンシロンSTA-1150により、引張速度100mm/分にて溶断シール強度を測定した。

溶断シール強度の測定結果を表2に示した。溶断シールは、温度約270℃にて実施され、これらの測定値は5点の平均値である。本発明によるフィルムF4およびF5の溶断シール強度は、本発明のPET樹脂A2を含まない比較例H2およびH3よりも1.4〜1.8倍改善されていた。

なお、本発明の二軸延伸フィルムF4については、一方向の熱収縮率は80℃、10分にて11%、130℃、10分にて40%であった。一方、市販二軸延伸PETフィルム(比較例H2)については、熱収縮性は見られなかった。

DSCによれば、本発明のフィルムF4は、熱固定されていないがガラス転移温度(T_g)が無く、結晶化温度が114℃、同熱量−3.3J/g、融点256℃、融解熱量50J/g、結晶化率33.4%であった。本発明のフィルムF4およびF5は、PET樹脂A2を含むので、「多結晶化効果」によって、比較例H2およびH3に比べて溶断シール強度が向上していることが分かる。

[0061] [表2]

表 2 : 溶断シール試験測定結果

| 実施例 | フィルム [A2/PET (IV0.72) の重量%混合比] | 厚み (μm) | 5点において測定した 熱収縮後の 溶断シール強度 (Kg/15mm) | | | | | 5点の平均値 (Kg/15mm) [比] |
|-----|--------------------------------------|-------------------------|--|------|------|------|------|-------------------------|
| 4 | F4[50/50] | 12 | 1.23 | 1.04 | 1.02 | 0.45 | 0.46 | 0.840[1.8] |
| 5 | F5[10/90] | 12 | 0.75 | 0.47 | 0.74 | 0.46 | 0.65 | 0.614[1.4] |
| * | H3[0/100] | 12 | 0.51 | 0.56 | 0.23 | 0.21 | 0.71 | 0.444[1.0] |
| # | H2 | 12 | 0.54 | 0.64 | 0.28 | 0.50 | 0.34 | 0.460[1.0] |

* 比較例 3

比較例 2、市販二軸PETのみ

[0062] [実施例6～8:溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムF6～F8の、二軸延伸法による製造および熱収縮包装評価]

[実施例6]

本発明の乾燥した高分子量・高熔融張力・ブロック共重合PETペレットB1 (MFR9 . 0g/10分、ポリエーテルゴム6が10重量部用いられている、製造例12) 90重量部に、乾燥した市販シート用PET樹脂 (MFR80g/10分、IV値0.72) 10重量部を、スーパーミキサーを用いて2分間混合した。この混合物を、口径40mmの単軸押出機により、270℃にて300mm巾押出ダイスより押出した後、冷却ロールを用いてA-PETシートへと成形し、85～90℃にて縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、熱固定せずに厚み12 μm の延伸フィルム(F6)を製造した。厚みを9 μm とした場合には、破れ易かった。

[0063] [実施例7～8]

本発明の乾燥した高分子量・高熔融張力・ブロック共重合PETペレットB2 (MFR8 . 5g/10分、新ポリエステル・ゴムA10重量部、製造例13) 90重量部に、乾燥した市販シート用PET樹脂 (MFR80g/10分、IV値0.72) 10重量部を、スーパーミキサーを用いて2分間混合した。この混合物を、口径40mmの単軸押出機を用いて、270℃にて300mm巾押出ダイスより押出した後、冷却ロールを用いてA-PETシートへと成形し、85～90℃にて縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、熱固定せずに、厚み12 μm および9 μm の延伸フィルム(それぞれF7およびF8)を製造した。

F7およびF8についての溶断シール強度の測定結果(熱収縮包装後)を表3に示した。溶断シールは、温度約270℃にて実施され、これらの測定値は5点の平均値である。溶断シール強度は、熱収縮無し、および円筒容器を熱収縮包装した後の2つのケースについて測定したが、後者のケースの方が約2割優れていた。本発明によるフィルムF7およびF8の溶断シール強度は、本発明のポリエステル・ゴムAを含まない樹脂から製造された二軸延伸PETフィルムよりも、約2倍と大幅に改善された。厚み9 μ mの延伸フィルム(F8)が、12 μ mのもの(F7)よりも柔軟であり、包装材として優れていた。

[0064] [表3]

表3：熱収縮性包装後の溶断シール試験測定結果

| 実施例 | 樹脂B種類 ／PET* [重量%比] | フィルム | 厚み (μ m) | 熱収縮性包装後の 溶断シール強度# (Kg/15mm) | | | | | 5点平均値 (Kg/15mm) [0.45比] |
|-----|--------------------------|------|------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|-------------------------------|
| | | | | | | | | | |
| 6 | B 1 [90/10] | F6 | 12 | 1.86 | 0.84 | 0.61 | 1.52 | 0.66 | 0.83[1.8] |
| 7 | B 2 [90/10] | F7 | 12 | 1.15 | 2.06 | 0.66 | 0.93 | 1.38 | 1.24[2.8] |
| 8 | B 2 [90/10] | F8 | 9 | 0.48 | 0.45 | 0.66 | 1.38 | 1.12 | 0.818[1.8] |

*PETのIV値は0.72

#5点において測定

[0065] [実施例9～10:溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムF9～F10の、チューブラー法による製造および物性評価]

[実施例9]

本発明の乾燥した高分子量・高熔融張力PETペレットA3(MFR8.5g/10分、IV値0.88、製造例11)100重量部に、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を加えて、スーパーミキサーにより2分間混合した。次に、ダブル・バブル方式チューブラー法を実施した。第1段の口径40mmの単軸押出機を用いて、この混合物を、スクリュウ温度270℃、樹脂供給5Kg/hにて、口径50mmのダイスより下方に押出し、水冷方式

によりチューブ化し、得られたチューブを上方に搬送してから、第2段の下向きチューブラー法により、90〜100℃にて縦横に数倍の同時二軸延伸をかけて、厚み約12 μ mのチューブラー法延伸フィルムF9とした。F9にはフィッシュアイが観察された。本発明のペット・フィルムF9を平膜状態において溶断シールし、熱風炉中120℃にて2分間保持した後、溶断シール強度を測定した。溶断シール強度は0.46Kg/15mm巾あり、2週間後もほぼ同一であった。本発明のフィルムは全て、長鎖分岐構造に由来する分子鎖の「絡み合い効果」があるので、フィルム物性の経時変化が殆ど無い。

[0066] [実施例10]

同様にして、本発明の高分子量・高熔融張力PET/PETG/ポリエステルゴム・ブロック共重合ペレットC1(組成比:100/30/5、MFR6.4g/10分)から、ダブル・バブル方式チューブラー法により、フィルムへの成形を実施した(F10、厚み約12 μ m)。ただし、ブロック共重合体のために、比較的低温度での同時二軸延伸が可能になったので、第2段目の下向きチューブラー法による二軸延伸の温度を85〜95℃とした。単軸特殊スクリーンの混合性改善効果により、結合剤、触媒、および樹脂の局所反応が無く、スクリーン内に樹脂が充満するので、黒褐色の焼焦げの発生が防止されたので、フィルムF10のフィッシュアイ発生は、画期的に減少した。得られたF10を平膜状態にて溶断シールし、熱風炉中120℃にて2分間保持した。溶断シール強度が1.1Kg/15mm巾、熱収縮率が45%となり、これらの値は2週間後もほぼ同一だったので、本発明によるF10は実用上充分であることが分かった。

[0067] [実施例11〜14:キャスト法による、PETフィルムS11、PET/ポリエステルゴム・共重合体フィルムS12、およびPET/PETG/ポリエステルゴム・共重合体フィルムS13〜S14の製造、ならびにこれらS11〜S14の二軸延伸フィルムF11〜F14への変成および熱収縮包装例]

[キャスト法によるフィルムS11の製造]

台湾TUNTEX社製重縮合法PET青白色乾燥ペレット100重量部(主原料a:繊維グレードの新品、IV0.61dl/g、280℃におけるMFR85g/10分、同温度でのゼロシエラ熔融粘度150Pa. s、カルボン酸価30meq/kg)、結合剤マスターバッチi6

の透明ミニペレット2重量部(有効量0.26重量部、結合剤dであるエチレングリコール・ジグリシジルエーテルおよび結合剤eであるトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテルを用い、製造例4に準じて $e/d=6.25/93.75$ に変更して製造した)、粉末状複合触媒マスターバッチk1(製造例6:Li/Na/Ca=25/25/50)0.30重量部、酸化防止剤・着色防止剤としてのIRGANOX B225粉末0.1重量部、および粉末の展着剤としての流動パラフィン0.15重量部を、スーパーミキサーを用いて2分間混合した後、得られたフレーク混合物を、前記と同様の防湿袋中に保管した。

この混合物を、日立造船(株)製同方向二軸型押出機(スクリー径80mm Φ 、L/D=36、2ベント式)を使用し、シリンダーの設定温度を260〜280℃、第1および第2ベントの真空度を0.3KPa以下、スクリー回転数を100rpm、フレーク混合物の供給速度を200Kg/hとして反応押出を行い、巾1,400mmの265℃のTダイで押出した後、30〜60℃の冷却ロールを通すキャスト法により、厚み0.22mm、スリット巾1,040mmの高分子量・高熔融張力PET/ポリエステルゴム・ブロック共重合フィルムS11(組成比:100/5)を約300m製造した。

[0068] [キャスト法によるフィルムS12の製造]

上記の製造例11と同様に、但し帝人化成製ポリエステル・エラストマー:ヌーベラン4400系褐色乾燥ペレット5重量部(副原料c:新ポリエステル型TRB-ELA、230℃におけるMFR約40g/10分)を追加して、キャスト法により、厚み0.22mm、スリット巾1,040mmの高分子量・高熔融張力PET/ポリエステルエラストマー・ブロック共重合フィルムS12(組成比:100/5)を約300m製造した。

[0069] [キャスト法によるフィルムS13の製造]

上記の製造例11と同様に、但し帝人化成製ポリエステル・エラストマー:ヌーベラン4400系褐色乾燥ペレット5重量部およびイーストマン社製PETG6763の透明乾燥ペレット66重量部(副原料b:新品ペレット、IV0.73dl/g、280℃におけるMFR120g/10分、Mn26,000)を追加して、キャスト法により、厚み0.22mm、スリット巾1,040mmの高分子量・高熔融張力PET/PETG/ポリエステルエラストマー・ブロック共重合フィルムS13(組成比:100/66/5)を約300m製造した。

[0070] [キャスト法によるフィルムS14の製造]

上記の製造例11と同様に、但し帝人化成製ポリエステル・エラストマー：ヌーベラン4400系褐色乾燥ペレット5重量部およびイーストマン社製PETG150重量部を追加して、キャスト法により、厚み0.22mm、スリット巾1,040mmの高分子量・高熔融張力PET/PETG/ポリエステルエラストマー・ブロック共重合フィルムS14(組成比:100/150/5)を約300m製造した。

[0071] [S11〜S14の、二軸延伸フィルムF11〜F14への変成、ならびに熱収縮性および溶断シール性能の評価]

キャスト法によりかくして得られた厚み0.22mmの各種フィルム、すなわち、PETフィルムS11(組成比:100)、PET/ポリエステルゴム・ブロック共重合体フィルムS12(組成比:100/5)、PET/PETG/ポリエステルゴム・ブロック共重合体フィルムS13(組成比:100/66/5)、およびS14(組成比:100/150/5)を、それぞれ14cm角に裁断した。また、比較例H3として、キャスト法による厚み0.20mmのPETGフィルムも、14cm角に裁断した。

これら14cm角の小片から、岩本製作所(株)製二軸延伸試験装置を使用して、縦横同時の二軸延伸、フィルム表面設定温度80〜105℃、チャック間隔13cm、チャック速度20〜50mm/秒等の条件下に、二軸延伸フィルムF11〜F14を試作した。また、二軸延伸フィルムF11〜F14の平膜について、熱風循環炉を使用して、90〜120℃、2分間での熱収縮率を測定した。この結果を、比較例H3のPETGの例と共に、表4に示した。

[0072] [表4]

表 4 : 4 c m × 4 c m 小片からの同時二軸延伸フィルム、およびその熱収縮率

| 実施例 | キャスト/二軸延伸 フィルム No. [原料組成 : PET/PETG/エラストマー] | 同時二軸延伸 (4×4倍) | | | 熱収縮率 (熱風炉) | | |
|--------------|--|---------------|-----------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| | | 温度 (°C) | 延伸 加工性 | 製品厚 (μm) | 90°C (%) | 100°C (%) | 120°C (%) |
| 11 | S 1 1 / F 1 1 [100/0/0] | 80 | 成形不可 | - | - | - | - |
| | | 85 | 成形不可 | - | - | - | - |
| | | 90 | 成形不可 | - | - | - | - |
| | | 95 | 良 | 18 | 13 | 18 | 22 |
| | | 105 | 良 | 18 | 8 | 16 | 16 |
| 12 | S 1 2 / F 1 2 [100/0/5] | 80 | 成形不可 | - | - | - | - |
| | | 85 | 良 | 16 | 15 | 19 | 23 |
| | | 90 | 良 | 16 | 9 | 13 | 17 |
| | | 95 | 良 | 16 | 4 | 5 | 9 |
| 13 | S 1 3 / F 1 3 [100/66/5] | 80 | 成形不可 | - | - | - | - |
| | | 85 | 良 | 21 | 29 | 33 | 37 |
| | | 90 | 良 | 21 | 19 | 26 | 27 |
| | | 95 | 良 | 21 | 10 | 12 | 18 |
| 14 | S 1 4 / F 1 4 [100/150/5] | 80 | 良 | 18 | 45 | 50 | 51 |
| | | 85 | 良 | 18 | 31 | 34 | 38 |
| | | 90 | 良 | 18 | 23 | 25 | 30 |
| | | 95 | 良 | 18 | 14 | 7 | 21 |
| 比較 例 3 | H 3 / H F 3 [0/100/0] | 80 | 成形不可 | - | - | - | - |
| | | 85 | 成形不可 | - | - | - | - |
| | | 90 | 良 | 16 | 33 | 49 | 73 |
| | | 95 | 良 | 16 | 26 | 40 | 53 |

[0073] 実施例11の様に、主原料aであるPETのみでは、キャスト法によるフィルムS11は80〜90°Cにおける低温延伸が不可能であり、従って、S11から得られる二軸延伸フィルムF11の熱収縮率も、90〜120°Cにおいて8〜22%と小さかった。F11は光沢があり、透明性が良くて硬いので雑誌などの薄手包装には最適であるが、一方厚手包装には不向きである。

- [0074] 実施例12の様に、副原料cであるポリエステル・エラストマー5部を併用すると、キャスト法によるフィルムS12の様に延伸成形性が非常に改善され、特に85℃における低温延伸が可能となった。従って、S12から得られる二軸延伸フィルムF12の熱収縮率も、90〜120℃の夫々の温度において若干改善された。F12は光沢があり更に透明性が良くなり、しかも柔軟であり溶断シール強度も倍増したので、雑誌や薄い容器などの薄手包装には好適である。しかしなお厚手包装には不向きである。
- [0075] 実施例13の様に、副原料bであるPETG66部および副原料cであるポリエステル・エラストマー5部を併用すると、キャスト法によるフィルムS13の様に延伸成形性が更に改善され、85℃における低温延伸が可能であると共に、S13から得られる二軸延伸フィルムF13の熱収縮率が、90〜120℃の夫々の温度において10%以上と、特に大幅に改善された。F13は光沢があり、更に一層透明性が良く柔軟であり、溶断シール強度も0.7〜1kg/15mmと充分であるので、一般包装に好適である。
- [0076] 実施例14の様に、副原料bであるPETG150部および副原料cであるポリエステル・エラストマー5部とすると(倍増)、キャスト法によるフィルムS14の様に、特に80℃における低温延伸が可能となった。この低温延伸のために、S14から得られる二軸延伸フィルムF14の熱収縮率が、90〜120℃の夫々の温度において20%以上改善され、最大51%まで大幅に改善された。F14は光沢があり、更に一層透明性が良く柔軟であり、溶断シール強度も0.6〜0.8kg/15mmとほぼ充分であるので、低温用途の特定包装に好適である。但し、PETGはガラス転移温度(T_g)81℃の非結晶性樹脂であるので、80℃以上の耐熱性が要求される一般包装には、PET100部に対してPETG100部以下であることが好ましい。
- [0077] 比較例3の、キャスト法によるPETGフィルムH3については、80〜85℃における延伸成形は不可能であったが、高温成形により成形した場合に得られる二軸延伸フィルム(FH3)の熱収縮率は、最大73%であった。溶断シール強度は0.4〜1kg/15mmとばらつきが大きく、特に夏期の35℃下における2週間後の溶断シール強度の低下が著しかった。
- [0078] [実施例15〜16:キャスト法によるPET/PETG/ポリエステルゴム・共重合体フィルムS13〜S14の、連続的二軸延伸フィルムF15〜F16への変成および熱収縮包

装例]

実施例13および14において製造した厚み0.22mmのキャスト法によるフィルムS13(PET/PETG/ポリエステル・エラストマーの組成比:100/66/5)およびS14(同組成比:100/150/5)を、夫々巾260mm×250m巻きにスリットした。

前記の14cm角小片についてのバッチ式二軸延伸の成形試験結果を参考にして、小型二軸延伸製造装置を使用し、連続式二軸延伸試験を実施した。巾260mmのS13またはS14を、装置入口より連続的に供給し、入口チャック間隔225mm、入口速度0.5m/分、熱風温度80〜100℃、予熱350mm長・延伸775mm長・3段式熱固定1,500mm長、同時二軸延伸3.5×3.5〜4×4等の条件下に、厚み13〜18 μ mおよびスリット巾400〜500mmの二軸延伸フィルムF15〜F16を製造した。

これらの製造試験結果を表5に示した。これら実施例15〜16の連続式二軸延伸フィルムF15〜F16の成形加工性は、前記実施例13〜14における小片についての回分式二軸延伸フィルムの成形加工性とは、キャスト法による同一のフィルムを使用したにもかかわらずかなり異なっていた。連続式においては、回分式に比べて、全体的に延伸温度が10℃高かった。また、連続式においては、回分式とは逆に、S13(PET/PETG/ポリエステル・エラストマーの組成比:100/66/5)がS14(同組成比:100/150/5)よりも成形加工性においてはるかに優れていた。従って、PETGの配合比は、40〜70重量部が好ましい。

[0079] [表5]

表 5 : 連続式同時二軸延伸フィルムの製造

| 実施例 | キャスト/二軸延伸 フィルムNo. [原料組成: PET/PETG/エラストマー] | 延伸 倍率 | 温度条件 | | | | | 延伸フィルムの成形性 |
|-----|--|----------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|
| | | | 予熱 (°C) | 延伸 (°C) | 固定1 (°C) | 固定2 (°C) | 固定3 (°C) | |
| 15 | S13/F15 [100/66/5] | 4×4 | 85 | 85 | 80 | 80 | 80 | 断続破断 良、巻き皺 良 優良 |
| | | 4×4 | 95 | 95 | 90 | 90 | 90 | |
| | | 4×4 | 95 | 95 | 80 | 80 | 80 | |
| | | 3.5×3.5 | 95 | 95 | 80 | 80 | 80 | |
| 16 | S14/F16 [100/150/5] | 4×4 | 95 | 95 | 80 | 80 | 80 | 断続破断 良 |
| | | 3.5×3.5 | 90 | 90 | 80 | 80 | 80 | |

[0080] また、かくして得られた二軸延伸フィルムF15～F16の平膜の、120℃、2分における熱収縮率は40～60%であり、溶断シール強度は0.7～1.2kg/15mmと大きく、特に35℃下2週間後の溶断シール強度も充分保持されていた。

[0081] [実施例17:高粘度用反応釜での、ゲル・フィッシュアイの無いPET/PETG/ポリエステルゴム・ブロック共重合C2ペレットの製造、およびチューブラー法による二軸延伸フィルムの製造例]

高粘度用反応釜(容積1m³、熱媒体加熱型、ヘリカル型攪拌羽根、トルク計付き強力攪拌機、低部にギヤーポンプ、真空ライン等を設置)中に、台湾TUNTEX社製重縮合法PET青白色乾燥ペレット200Kg(主原料a)を投入し、窒素雰囲気下に270℃にて熔融させた。ついで、イーストマン社製PETG6763の透明乾燥ペレット40Kg(副原料b)、および帝人化成製ポリエステル・エラストマー:ヌーベラン4400系褐色乾燥ペレット10Kg(副原料c)を追加投入して、高真空下に脱気脱水しながら均一混合した。次いで、窒素雰囲気下に粉末状複合触媒マスターバッチk1(製造例6:Li/Na/Ca=25/25/50)0.30Kg、酸化防止剤・着色防止剤であるIRGANOX B225粉末0.10Kg、安定剤である亜リン酸0.15Kg、および結合剤マスターバッチi2の透明ミニペレット20Kg(有効量1.32重量部、e/d=25/75)を追加投入し、10～30分間100rpm以上の高速攪拌を行い反応系を均一化した。この均一化によって、ゲルやフィッシュアイの副生反応が防止された。ブロック共重合体の形成により、

急速な粘度上昇が起こるので、トルクオーバーにならないように攪拌を停止し、更に270℃にて2時間保持した。該反応釜に窒素圧をかけると共に、得られた柔らかい餅状物を、該反応釜下のギヤーポンプを稼働させ円周配置ストランド孔を持つダイスから20本のストランドとして下向きに水中に押出し、水冷後回転カッターにより切断して円柱状ペレットに得た。得られたペレットを130℃にて約3時間熱風乾燥した後、前記の防湿袋中に保管した。こうして得られた本発明によるPET-PETG-PESゴム・ブロック共重合体ペレットC2(組成比:100/40/5)のMFRは3.2g/10分であり、収量は約250Kgであった。

- [0082] 実施例9と同様にして、得られた本発明のブロック共重合ペレットC2(組成比:100/40/5、MFR3.2g/10分)から、ダブル・バブル方式チューブラー法により、フィルムを成形した(F17、厚み約12 μ m)。但し、ブロック共重合体のために比較的低温度での同時二軸延伸が可能になったので、第2段目の下向きチューブラー法による二軸延伸温度を、85〜95℃とした。該反応釜中の安定剤の存在による混合性改善効果により、結合剤、触媒、および樹脂の局所反応が無くなり、得られたフィルムにはゲル・フィッシュアイが全く見られなかった。本発明によるブロック共重合フィルムF17の溶断シール強度は約1.0Kg/15mm巾、熱収縮率は約48%であり、これらの値は2週間後もほぼ同一だったので、F17は実用上充分であることが分かった。

請求の範囲

- [1] (1) 主原料として、メルトフローレート(MFR、JIS法:280℃、荷重2.16Kg)が45〜130g/10分のポリエチレンテレフタレート(PET)系ポリエステルa:100重量部；
- (2) 副原料として、エチレングリコール・シクロヘキサジメタノール・フタル酸コポリエステルb:0〜100重量部；
- (3) 副原料として、ポリエステル・エラストマーc:0〜20重量部；
- (4) 結合剤として、2個のエポキシ基を含有する化合物d対3個以上のエポキシ基を含有する化合物eの重量比が95〜40対5〜60である混合物f:0.1〜2重量部；
- および
- (5) 触媒として、有機酸金属塩g:0.05〜1重量部
- から構成される混合物Aを、その融点以上の温度にて溶融させるとともに、真空下に脱気脱水しながら均一反応させることによってブロック重合体ペレットとし、この100〜10重量部と、固有粘度0.60〜0.80dL/gのPET0〜90重量部からなる組成物Bとを、キャスト法にて無延伸フィルムへと成形しながら、二軸延伸法により延伸フィルムに成形することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。
- [2] (1) 主原料として、MFR(JIS法:280℃、荷重2.16Kg)が45〜130g/10分のPET系ポリエステルa:100重量部；
- (2) 副原料として、エチレングリコール・シクロヘキサジメタノール・フタル酸コポリエステルb:0〜100重量部；
- (3) 副原料として、ポリエステル・エラストマーc:0〜20重量部；
- (4) 結合剤として、2個のエポキシ基を含有する化合物d対3個以上のエポキシ基を含有する化合物eの重量比が95〜40対5〜60である混合物f:0.1〜2重量部；
- および
- (5) 触媒として、有機酸金属塩g:0.05〜1重量部
- から構成される混合物Aを、その融点以上の温度にて溶融させるとともに、真空下に脱気脱水しながら均一反応させることによってブロック重合体とし、得られたブロック重合体をキャスト法にて無延伸フィルムへと成形してから、二軸延伸法にて延伸フィ

ルムに成形することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。

- [3] (1) 主原料として、MFR (JIS法: 280℃、荷重2. 16Kg) が45～130g/10分のPET系ポリエステルa: 100重量部;

(2) 副原料として、エチレングリコール・シクロヘキサンジメタノール・フタル酸コポリエステルb: 0～100重量部;

(3) 副原料として、ポリエステル・エラストマーc: 0～20重量部;

(4) 結合剤として、2個のエポキシ基を含有する化合物d対3個以上のエポキシ基を含有する化合物eの重量比が95～40対5～60である混合物f: 0. 1～2重量部; および

(5) 触媒として、有機酸金属塩g: 0. 05～1重量部

から構成される混合物Aを、その融点以上の温度にて溶融させるとともに、真空下に脱気脱水しながら均一反応させることによってブロック重合体にすると同時に、キャスト・フィルムに押出しながら、連続的に二軸延伸法にて延伸フィルムに成形することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。

- [4] 二軸延伸法にて延伸フィルムに成形する温度が80～100℃であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。

- [5] 請求項1～3のいずれか1項に記載の方法により製造されるPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの熱収縮率が、130℃にて30%以上であることを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。

- [6] 請求項1～3のいずれか1項に記載の方法により製造されるPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの溶断シール強度が、500g/15mm巾以上であることを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。

- [7] 前記PET系ポリエステルaが、固有粘度0. 60～0. 80dl/gのPET、およびPET

系芳香族ポリエステル成形品再循環物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする、請求項1〜3のいずれか1項に記載のPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。

- [8] 前記dが、脂肪族系のエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、およびヘキサメチレン・ジグリシジルエーテル；脂環式の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル；ならびに芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする、請求項1〜3のいずれか1項に記載のPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。
- [9] 前記eが、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、およびエポキシ化亜麻仁油；ヘテロ環式のトリグリシジルイソシアヌレート；ならびに芳香族系のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする、請求項1〜3のいずれか1項に記載のPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。
- [10] 前記結合反応触媒gが、ステアリン酸または酢酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、およびマンガン塩からなる群から選ばれる少なくとも2種以上を含有する複合体であることを特徴とする、請求項1〜3のいずれか1項に記載のPET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。
- [11] (1) 主原料として、MFR (JIS法: 280°C、荷重2. 16Kg) が45〜130g/10分のPET系ポリエステルa: 100重量部；
- (2) 副原料として、エチレングリコール・シクロヘキサンジメタノール・フタル酸コポリエステルb: 0〜100重量部；
- (3) 副原料として、ポリエステル・エラストマーc: 0〜20重量部；
- (4) 結合剤として、2個のエポキシ基を含有する化合物d対3個以上のエポキシ基を含有する化合物eの重量比が95〜40対5〜60である混合物f: 100〜50重量部と、基体h: 100重量部とから構成される結合剤マスターバッチi: 01〜15重量部；およ

び

(5)触媒として、有機酸金属塩g:5〜15重量部と、基体j:100重量部とから構成される触媒マスターバッチk:0.5〜5重量部から構成される混合物A'を、その融点以上の温度で溶融させるとともに、真空下に脱気脱水しながら均一反応させることによってブロック重合体とし、得られたブロック重合体を二軸延伸法またはチューブラー法にて延伸フィルムに成形することを特徴とする、PET系ブロック共重合ポリエステル製溶断シール性・熱収縮性包装用フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B29C55/12, C08G59/42, C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29C55/00-55/30, C08G59/00-59/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | WO 1998/044019 A1 (DJK Techno Science Laboratories Inc.), 08 October, 1998 (08.10.98), Full text & EP 984027 A1 Full text & US 2002/35218 A1 | 1-11 |
| Y | JP 2003-251673 A (Nakamoto Pakkusu Kabushiki Kaisha), 09 September, 2003 (09.09.03), Claims 5 to 7; Par. Nos. [0011], [0014] to [0021] (Family: none) | 1-11 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 December, 2004 (24.12.04)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2005 (18.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013758

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 7-292134 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 07 November, 1995 (07.11.95), Par. Nos. [0008], [0055], [0061], [0065] (Family: none) | 5, 6 |
| A | JP 7-290564 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 07 November, 1995 (07.11.95), Par. Nos. [0001], [0012] (Family: none) | 1-11 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C55/12, C08G59/42, C08L67/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29C55/00-55/30, C08G59/00-59/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | WO 1998/044019 A1 (株式会社大日本樹脂研究 所) 1998. 10. 08, 全文 & EP 984027 A1, 全文 & US 2002/35218 A1 | 1-11 |
| Y | JP 2003-251673 A (中本パックス株式会社) 2003. 09. 09, 請求項5-7, 【0011】, 【0014】-【0021】 (ファミリーなし) | 1-11 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 12. 2004

国際調査報告の発送日

13. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高崎 久子

4 F

9635

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P 7-292134 A (昭和電工株式会社) 1995. 11. 07, 【0008】, 【0055】, 【0061】, 【0065】 (ファミリーなし) | 5, 6 |
| A | J P 7-290564 A (昭和電工株式会社) 1995. 11. 07, 【0001】, 【0012】 (ファミリーなし) | 1-11 |